

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

29.11.2000 Patentblatt 2000/48

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C08J 3/215, C08K 9/06,

C08L 21/00

(21) Anmeldenummer: 00109754.2

(22) Anmeldetag: 09.05.2000

(11)

EP 1 055 696 A1

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 27.05.1999 DE 19924366

(71) Anmelder:

PKU Pulverkautschuk Union GmbH  
45764 Marl (DE)

(72) Erfinder:

- Görl, Udo, Dr.  
45657 Recklinghausen (DE)
- Trempler, Thomas  
63477 Maintal (DE)
- Stober, Reinhard, Dr.  
63594 Hasselroth (DE)
- Ernst, Uwe  
45768 Marl (DE)

(54) Kautschukpulver, die hohe Mengen an Füllstoffen enthalten, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung

(57) Die Erfindung betrifft Kautschukpulver mit einem hohen Füllgrad, die man durch Ausfällen aus wasserhaltigen Suspensionen, die Füllstoffe und Kautschukemulsionen oder -lösungen enthalten, gewinnt und ihre Verwendung zur Herstellung von vulkanisierbaren Kautschukmischungen.

EP 1 055 696 A1

**Beschreibung**

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kautschukpulvern, die mit Organosiliciumverbindungen modifizierte silikatische Füllstoffe und/oder Ruß in hohen Mengen enthalten, die so hergestellten Kautschukpulvergen und deren Verwendung.

[0002] Die Herstellung von geringe Mengen Füllstoffe enthaltenden Pulverkautschuken (Kautschukpulvern) ist im Prinzip bereits bekannt (DE-PS 37 23 213, noch nicht veröffentlicht DE-198 43 301.8). Diese Produkte werden im allgemeinen über eine stufenweise Fällung aus einer Füllstoff (u.a. gefällte Kieselsäure) und Kautschuk-Latex enthaltenen wäßrigen Emulsion gewonnen.

[0003] In diesen Produkten soll der Kautschuk den Hauptanteil oder zumindest den wesentlichen Anteil im Vergleich zum Füllstoff (z. B. Kieselsäure und/oder Ruß) bilden. Die Füllstoffmenge wird bevorzugt so gewählt, daß sie der Konzentration in einer üblichen Gummimischung entspricht.

[0004] Das Interesse an diesen pulverförmigen Produkten dieses Typs ergibt sich aus der Verarbeitungstechnik in der Gummiindustrie. Dort werden die Kautschukmischungen mit einem hohen Aufwand an Zeit, Energie und Personal hergestellt. Der Hauptgrund hierfür ist, daß der Rohstoff Kautschuk ballenförmig vorliegt und die weiteren Bestandteile der vulkanisierbaren Mischungen auf Walzen oder Innermisichern in mehreren Verfahrensstufen zugemischt werden müssen.

[0005] Durch den Einsatz von hochaktiven gefällten Kieselsäuren in Kombination mit bifunktionellen Organosilanen in Laufflächenmischungen seit Beginn der neunziger Jahre können Rollwiderstand (Benzineinsparung) und Naßrutschverhalten verbessert werden. [DE-OS 43 34 201.9 und DE-OS 44 27 137.9].

[0006] Bis-(triethoxysilylpropyl)tetrasulfan (TESPT) stellt dabei den wichtigsten Vertreter in dieser Anwendung dar.

[0007] TESPT reagiert über seine Triethoxysilylgruppen während der Mischungsherstellung mit den Silanolgruppen der Kieselsäure.

[0008] Bei dieser sogenannten Silanisierungs- oder Modifizierungsreaktion wird Ethanol in stöchiometrischen Mengen freigesetzt, was erheblich Sicherheitsvorkehrungen am Arbeitsplatz erfordern kann, wenn diese Reaktion erst bei der Herstellung der Kautschukmischungen abläuft.

[0009] Die Gummiindustrie ist daher bemüht, innerhalb der nächsten Jahre Abhilfe zu schaffen. Eine Möglichkeit besteht in der Einrichtung von Absaug- und Nachverbrennungsanlagen oder im Einbau von Biofiltern. Da dies für jede Kneterlinie erfolgen muß, sind die Kosten entsprechend hoch. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, daß die Rohstofflieferanten die Silanisierungsreaktion, d. h. die Umsetzung zwischen Kieselsäure und Silan durchführen, den freiwerdenden Alkohol sammeln und entsorgen bzw. der Wiederverwertung zuführen.

[0010] Verfahren zur Modifizierung von silikatischen Füllstoffen, u.a. gefällten hochaktiven Kieselsäuren, sind in der Literatur bekannt. Keines dieser Produkte hat sich jedoch aus ökonomischen, aber vor allen Dingen auch aus technischen Gründen am Markt durchgesetzt.

[0011] Die EP 0 442 1433 B1 betrifft ein Verfahren, bei dem das Silan auf die getrocknete Kieselsäure aufgebracht und anschließend bei erhöhter Temperatur unter Ethanolabspaltung umgesetzt wird. Neben dem ökonomischen Nachteil, eine bereits getrocknete Kieselsäure als Ausgangsmaterial einzusetzen, liegt ein zusätzlicher Nachteil in der unzureichenden Lagerstabilität der so hergestellten Produkte und einer damit einhergehenden Verschlechterung der gummitechnischen Werte.

[0012] Eine weitere Möglichkeit, vormodifizierte Kieselsäure herzustellen, stellt die Naßsilanisierung dar. Die EP 0 177 674 betrifft ein Verfahren, bei dem man unter Zuhilfenahme spezieller Emulgatoren Kieselsäure und Silan homogenisiert und anschließend bei erhöhter Temperatur die Umsetzung bei gleichzeitiger Trocknung des Produktes durchführt. In der US-PS 3 567 680 werden speziell wasserlösliche Merkaptosilane als für die Umsetzung geeignet beschrieben.

[0013] Wie die Praxis zeigt, sind jedoch auch nach diesen Verfahren hergestellte Produkte nicht sehr lagerstabil. Untersuchungen haben gezeigt, daß sich TESPT in beiden Verfahren, insbesondere bei hohen Einsatzmengen nur schwer vollständig mit den OH-Gruppen der Kieselsäureoberfläche umsetzen läßt. Dieser nicht umgesetzte Silanteil neigt im Laufe der Lagerung zur Eigenpolymerisation und dient dann nicht mehr der gewünschten Modifizierung der Kieselsäure. In der Folge fällt das gummitechnische Wertebild ab. Im Falle der Silanisierung in Wasser gemäß EP 0 177 674 kommt hinzu, daß Kieselsäureteilchen im Wasser stark agglomerieren und daher gerade bei hoher Suspensionsdichte nicht in der für die Silanisierung geeigneten Teilchengröße vorliegen. Mischt man derartig vormodifizierte Produkte ein, kommt es zum mechanischen Abbau der Teilchen und der Freilegung von Kieselsäureteilchen, die nicht oder nur unzureichend modifiziert wurden. Die Folge ist ein deutlicher Abfall der Eigenschaften im gummitechnischen Wertebild.

[0014] Die Tatsache, daß nicht umgesetzte Silananteile eine Ursache für das Alterungsverhalten von silanisierten, speziell mit TESPT silanisierten Kieselsäuren darstellen, macht einen weiteren neuen Ansatz zur Herstellung vormodifizierter Produkte verständlich. In DE 196 09 619.7 wird der Versuch unternommen, den Reaktionsgrad des Silans, u.a. TESPT, deutlich zu erhöhen, d.h. möglichst viele Ethoxygruppen umzusetzen. Möglich wird dies durch die Absenkung

des pH-Wertes in einen Bereich zwischen 2 - 5. Bei diesen pH-Werten erfolgt eine schnelle und umfassende Reaktion des Silans mit der Kieselsäure.

[0015] Wie die Praxis jedoch zeigt, neigt das Silan bei niedrigen pH-Werten zur Eigenpolymerisation. Das führt dazu, daß die Kieselsäure nicht in der gewünschten Weise modifiziert wird und deswegen das gummitechnische Werkstoff unbefriedigend ist.

[0016] Zusammengefaßt bestehen folgende Probleme, die insbesondere in ihrer Gesamtheit vermieden bzw. gelöst werden sollen.

- Reduzierung des Agglomerationsverhaltens der Kieselsäure bei der Silanisierung
  - Vermeidung der Eigenpolymerisation des Silans
  - Vollständige Umsetzung des Silans mit der silikatischen Oberfläche

[0017] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines Kautschukpulvers bereitzustellen, das Füllstoffe, insbesondere gefällte Kieselsäuren, und/oder Ruße, mit sehr hohem Füllgrad enthält, diese Pulver und ihre Verwendung.

[0018] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung feinteiliger Kautschuke (Kautschukpulver) durch Wasserheitzungen, die oxidische, insbesondere silikatische Füllstoffe und/oder Ruß-e-in-Form

Ausfällen aus wasserhaltigen Mischungen, die oxidative, insbesondere  
20 von Suspensionen, eine wässrige Emulsion eines Kautschuks (Polymers) oder eine Kautschuklösung enthalten, durch  
Zusatz von wasserlöslichen Salzen eines Metalls, ausgewählt aus den Gruppen II a, II b, III a und VIII des periodischen  
Systems der Elemente, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- a) zunächst aus einer silikatischen Verbindung und/oder Rußen und Wasser eine Füllstoffsuspension mit einer Suspensionsdichte zwischen 0,5 - 10%, insbesondere zwischen 5 - 7 % bezogen auf den Feststoff; unter Röhren hergestellt, gegebenenfalls die Feststoffteilchen zuvor mittels eines geeigneten Mahlwerkes heruntermahl (deagglomeriert), gegebenenfalls zusätzlich wasserstoffbrückenbildende Verbindungen wie Polyalkohole oder polyvalente Amine in Mengen von 0,5 - 10 Teilen, bezogen auf 100 Teile des Füllstoffs, zur Suspension hinzufügt, und gegebenenfalls die Suspension auf Temperaturen im Bereich zwischen 25 - 95 °C erwärmt,
  - b) anschließend, wenn die Suspension silikatische Füllstoffe enthält, eine oder mehrere Organosiliciumverbindung(en) gemäß den Formeln (I) bis (III), die mindestens eine Alkoxygruppe enthalten, in Wasser gelöst oder gegebenenfalls in Anwesenheit einer oberflächenaktiven Substanz in Wasser emulgiert, mit der genannten wässrigen Suspension des Füllstoffs oder dessen Mischung mit einem Fuß bei einer Temperatur von 10 bis 60 °C bevorzugt bei Raumtemperatur, unter Röhren vermischt,
  - c) diese so hergestellte Suspension mit dem Polymerlatex, der Polymeremulsion oder der Polymerlösung vermischt, den pH-Wert dieser Mischung mit einer Säure oder der wäßrigen Lösung eines der oben genannten Salze insbesondere einer Lewissäure, auf einen pH-Wert von 7 bis 4, bevorzugt zwischen 6,5 bis 4,5 absenkt und den in der Mischung befindlichen Kautschuk zusammen mit den gegebenenfalls durch die genannten Organosiliciumverbindungen modifizierten Füllstoffen ausfällt.
  - d) den ausgefallenen Feststoff mit an sich bekannten Maßnahmen abtrennt und
  - e) den füllstoffhaltigen Kautschuk trocknet.

[0019] Es ist auch möglich, mit den genannten Organosiliciumverbindungen bereits vormodifizierte silikatisch

**[0020]** Als Polyole werden bevorzugt Hexantriol, Glykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Polywax 4000 (langkettige Kohlenwasserstoffe) eingesetzt. Als polyvalente Amine sind beispielsweise o-Tolyl-biguanidin, Hexa K, DOTG (Di-*n*-butylbiguanid), DPG (Diphenylguanidin) oder TEA (Triethanolamin) geeignet.

[0021] In einer besonderen Ausführungsform setzt man den so hergestellten, sich in wässrigem Medium befindlichen Pulverkautschuk vor der Abtrennung und Trocknung zusätzlich eine wässrige Kunststoffemulsion enthaltend Polystyrol, Polystyrolbutadiencopolymeren unterschiedlicher Zusammensetzung, Polyethylene, Polypropylene oder Styrol, Polyvinylacetat unterschiedlicher chemischer Konstitution in Mengen von 0,5 - 10 phr, insbesondere 1 - 4 phr zu. Diese

[0022] Die Mengenverhältnisse in der Suspension werden so eingestellt, daß ein Pulverkautschuk mit einem Füllstoffgehalt > 250 phr, bevorzugt  $\geq$  400 phr ausfällt.

[0023] Die Trocknung erfolgt vorteilhaft in einem Trockner bei einer Gaseintrittstemperatur von 130 bis 170 °C und einer Gasaustrittstemperatur von 50 bis 70 °C. Die Temperatur des Produktes sollte 40 bis 80°C nicht überschreiten. Die von dem pH-Wert und dem Füllstoffgehalt abhängige Dauer und der Umfang des Ausfällvorgangs kann innerhalb einer Meßreihe einfach festgestellt werden.

5 [0024] Die Produkte fallen ohne weitere zusätzliche Maßnahmen zur Verhinderung des Klebens als freifließende Pulver an. Die quantitative Bestimmung der im Silan gemäß Formel (I) enthaltenen Schwefelatome vor und nach Extraktion des Pulverkautschuks mit heißem Ether zeigt beispielsweise, daß das zur Modifizierung eingesetzte Silan praktisch vollständig chemisch gebunden auf der Kieselsäure vorliegt.

10 [0025] Als weitere Füllstoffe setzt man gegebenenfalls die aus der Gummiindustrie bekannten Ruße, bevorzugt in feinteiliger Form (Fluffy) ein, die im allgemeinen ohne mechanische Behandlung einen mittleren Korngrößendurchmesser von 1 bis 9 µm, vorzugsweise 1 bis 8 µm aufweisen, bevor sie suspensiert sind.

[0026] Gefällte Kieselsäure kann vorteilhaft in Form eines salzfrei gewaschenen Filterkuchens eingesetzt werden.

15 [0027] Als Metallsalze kommen solche in Frage, die von Elementen der Gruppen IIa, IIb, IIIa, und VIII des periodischen Systems der Elemente stammen. Diese Gruppeneinteilung entspricht der alten IUPAC-Empfehlung (siehe Periodisches System der Elemente, Verlag Chemie, Weinheim, 1985). Typische Vertreter sind Magnesiumchlorid, Zinksulfat, Aluminiumchlorid, Aluminiumsulfat, Eisenchlorid, Eisensulfat, Kobaltnitrat und Nickelsulfat, wobei die Salze des Aluminiums bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind Aluminiumsulfat und weitere Lewissäuren. Die Salze werden in einer Menge von 0,1 bis 6,5 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Kautschuk eingesetzt.

20 [0028] Zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes verwendet man gegebenenfalls zusätzlich Mineralsäuren, wie z.B. Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure, wobei die Schwefelsäure besonders bevorzugt ist. Eingesetzt werden können aber auch Carbonsäuren, wie z.B. Armeisen- und Essigsäure.

25 [0029] Die Menge an Säure richtet sich nach Art und Menge des wasserlöslichen Metallsalzes, des Füllstoffs, des eingesetzten Organosilans, des Kautschuks und des gegebenenfalls vorhandenen Alkalisilikats. Sie läßt sich durch einige orientierende Versuche leicht ermitteln. Der Feststoffgehalt der eingesetzten Latices beläuft sich im allgemeinen auf 20 bis 25 Gew.-%. Der Feststoffgehalt der Kautschuklösungen beträgt im allgemeinen 3 bis 20 Gew.-%, der der Kautschukemulsionen im allgemeinen 5 bis 60 Gew.-%.

30 [0030] Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Das ausgefällte Kautschukpulver wird vorteilhaft zunächst vom größten Teil des Wassers abgetrennt. Das kann z.B. durch eine Zentrifuge, eine Filterpresse oder einen Dekanter erfolgen. Anschließend wird das Produkt auf einen Restfeuchtegehalt von < 1 % getrocknet. Dies erfolgt vorteilhaft mit einem Kurzzeitetrockenverfahren zum Beispiel einem Wirbelbettrockner. Es ist jedoch auch möglich, das gefällte Kautschukpulver direkt einem Trockner z.B. einem Spültröckner ohne vorherige Wasserabtrennung zuzuführen und gegebenenfalls zu granulieren.

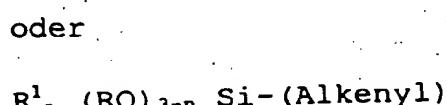
35 [0031] Die erfindungsgemäßen Kautschukpulver, die ebenso Gegenstand der Erfindung sind, werden im allgemeinen, wenn silikatische oder oxidische Füllstoffe, insbesondere gefällte Kieselsäuren, eingesetzt werden, unter Verwendung einer oder mehrerer Organosiliciumverbindungen der allgemeinen Formeln



(I),



(II),



(III)

50 hergestellt,  
in denen bedeuten

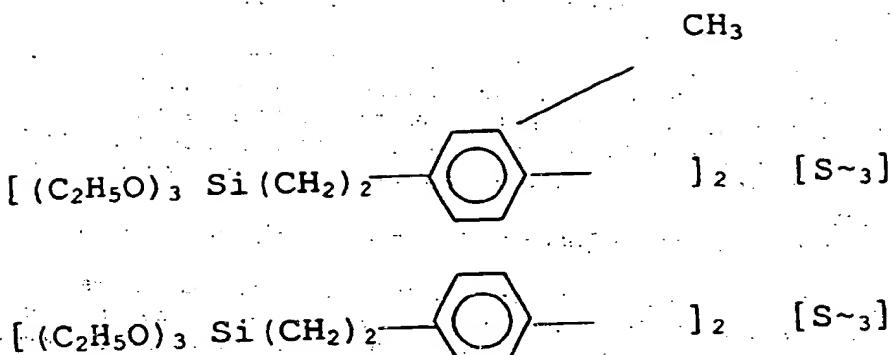
B: -SCN, -SH, -Cl, NR<sub>2</sub> (wenn q = 1) oder -Sx- (wenn q = 2)

55 R und R<sup>1</sup>: eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, verzweigt oder nicht verzweigt, den Phenylrest, wobei alle Reste R und R<sup>1</sup> jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben können, bevorzugt eine Alkylgruppe,

R: eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, -C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, verzweigt oder nicht verzweigt,

n:	0; 1 oder 2,
Alk:	eine zweiwertigen geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
5 m:	0 oder 1
Ar:	einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomén
10 p:	0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p, m oder n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,
x:	eine Zahl von 2 bis 8,
15 Alkyl:	einen einwertigen geraden oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,
Alkenyl:	einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

- [0032] Diese Verbindungen werden, wenn sie wasserlöslich sind, im allgemeinen in Form von Lösungen oder in Form von Emulsionen eingesetzt, wobei die Lösungen oder Emulsionen auch in Gegenwart der Suspension der silikatischen Füllstoffe oder deren Gemischen mit Ruß gebildet werden können.
- [0033] Man stellt die Emulsionen oder Lösungen bevorzugt bei Raumtemperatur her. Es sind aber auch Temperaturen von 10 bis 60 °C geeignet. Die Konzentration der Organosiliciumverbindung(en) in den eingesetzten Lösungen oder der Suspension beläuft sich auf 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 12 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten silikatischen Füllstoffs.
- [0034] Der pH-Wert der Emulsion oder Lösung liegt ebenso wie der pH-Wert der Füllstoffsuspension nach dem Zumischen der Emulsion im schwach sauren oder schwach alkalischen Bereich, bevorzugt aber bei einem pH-Wert von etwa 7.
- [0035] Unter dem verwendeten Begriff wasserunlöslich ist zu verstehen:
- [0036] Nach dem Vermischen der Organosilanverbindung (ohne oberflächenaktive Substanz) mit der Suspension des Füllstoffs bildet sich um die Füllstoffteilchen herum im gewünschten pH- und Konzentrationsbereich keine klare Lösung. Es bleiben vielmehr die getrennten Phasen, die aus Wasser, Feststoff und Organosiliciumverbindung (en) bestehen. Die oligosulfidischen Organosilane gemäß der oben angegebenen allgemeinen Formel I sind an sich bekannt und können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispiele für vorzugsweise eingesetzte Organo-silane sind die z.B. nach der US-PS 3 842 111 herstellbaren Bis(trimethoxysilyl-alkyl)oligosulfide wie Bis(trimethoxy-, triethoxy-, trimethoxy- ethoxy-, tripropoxy-, tributoxy-, tri-i-propoxy und tri-i-butoxy-silyl-methyl)-oligosulfide und zwar triethoxy-, trimethoxy- ethoxy-, tripropoxy-, tributoxy-, tri-i-propoxy und tri-i-butoxy-silyl-methyl)-oligosulfide und zwar insbesondere die Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexasulfide usw., weiterhin Bis-(2-trimethoxy-, triethoxy-, trimethoxyethoxy-, tripropoxy- und -tri-n- und -i-butoxyethyl)-oligosulfide und zwar insbesondere die Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexasulfide usw., ferner die Bis-(3-trimethoxy-, triethoxy-, trimethoxyethoxy-, tripropoxy-, -tri-n-butoxy- und tri-i-butoxysilyl-propyl)-oligosulfide und zwar wiederum die Di-, Tri-, Tetrasulfide usw. bis zu Octasulfiden, des weiteren die entsprechenden Bis-(3-trialkoxysilylisobutyl)-oligosulfide, die entsprechenden Bis-(4-trialkoxysilylbutyl)-oligosulfide. Von diesen ausgewählten, relativ einfach aufgebauten Organosilanen der allgemeinen Formel I werden wiederum bevorzugt die Bis-(3-trimethoxy-, triethoxy- und tripropoxysilylpropyl)oligosulfide, und zwar die Di-, Tri-, Tetra- und Pentasulfide, insbesondere die Triethoxyverbindungen mit 2, 3 oder 4 Schwefelatomen und deren Mischungen. Alk bedeutet in der allgemeinen Formel I einen zweiwertigen, geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen gesättigten Alkylenrest mit gerader Kohlenstoffkette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.
- [0037] Speziell geeignet sind auch die Silane mit der folgenden Strukturformel



und deren Methoxyanaloge, herstellbar nach der DE-AS 25 58191. Diese Verbindungen sind nicht wasserlöslich.

[0038] Als oberflächenaktive Substanzen finden im allgemeinen und in diesem Fall bevorzugt nichtionogene, kat-ionische und anionische Tenside Verwendung. Ihre Konzentration in der Emulsion beträgt 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Organosilanverbindungen.

[0039] Beispiele für derartige Tenside sind

Alkylphenolpolyglycoether,

25 Alkylpolyglycoether, Polyglycole,

Alkytrimethylammoniumsaize, Dialkyldimethylammoniumsalze,

Alkylbenzyltrimethylammoniumsalze, Alkylbenzolsulfonate,

30 Alkylhydrogensulfate, Alkylsulfate.

[0040] Die zu modifizierenden natürlichen oder gefällten oxidischen oder silikatischen Füllstoffe, auch als Gemisch von zwei oder mehreren dieser Füllstoffe, sind an sich in der Kautschuktechnologie bekannte Füllstoffe. Wesentliche Voraussetzung für ihre Eignung ist das Vorhandensein von OH-Gruppen an der Oberfläche der Füllstoffteilchen, die mit den Alkoxygruppen der Organosiliciumverbindungen reagieren können. Es handelt sich um oxidische und silikatische Füllstoffe, die mit Kautschuken verträglich sind, und die für diese Verwendung notwendige und bekannte Feinteiligkeit aufweisen.

[0041] Als natürliche Silikate sind besonders Kaoline oder Clays geeignet. Aber auch Kieselgur oder Diatomeen-rde können eingesetzt werden.

40 [0042] Als oxidische Füllstoffe sind beispielhaft zu nennen Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid oder -trihydrat und Titandioxid.

[0043] Modifizierte Füllstoffe, bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die Organosilanverbindungen entweder durch chemische Umsetzung (OH-Gruppen) oder adsorptiv an die Oberfläche gebunden sind.

45 [0044] Die adsorptiv gebundenen Gruppen werden spätestens durch den Trocknungsschritt in chemisch gebundene umgewandelt.

[0045] Die Emulsion oder Lösung wird in derartigen Mengen mit der Füllstoffsuspension vermischt, daß die Konzentration der Organosiliciumverbindung 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 12 Gew.-%, bezogen auf die Füllstoffmenge beträgt. Die modifizierten Füllstoffe enthalten 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 12 Gew.-%, der

50 Organosiliciumverbindungen, bezogen auf den trockenen Füllstoff.

[0046] Sie sind besonders geeignet zur Verwendung in vulkanisier- und formbaren Kautschukmischungen.

[0047] Man setzt für das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaft einen salzfrei gewaschenen Filterkuchen aus der Kieselsäurefällung ein.

[0048] Geeignet sind auch Suspensionen, wie man sie bei der Aufarbeitung von natürlichen Füllstoffen wie Clays erhält.

[0049] Man spart so gegenüber dem Stand der Technik einen energieaufwendigen Trocknungsschritt.

[0050] Die eingesetzten Kieselsäuren sind aus dem Kautschuksektor bekannt.

[0051] Sie besitzen im allgemeinen eine nach der bekannten BET-Methode bestimmte N<sub>2</sub>-Oberfläche von 35 bis

# EP 1 055 696 A1

700 m<sup>2</sup>/g, eine CTAB-Oberfläche von 30 bis 500 m<sup>2</sup>/g, eine DBP-Zahl von 150 bis 400 ml/100g.

[0052] Das erfindungsgemäße Produkt enthält diese Kieselsäure in einer Menge von > 250 bis 5000 Teilen, ins-

besondere 400 bis 1000 Teilen, bezogen auf 100 Teile Kautschuk.

[0053] Handelt es sich um weiße Naturfüllstoffe, wie Clays oder Kieselkreiden mit einer N<sub>2</sub>-Oberfläche von 2 bis 35

m<sup>2</sup>/g setzt man diese bevorzugt in einer Menge von 400 bis 1250 Teile, bezogen auf 100 Teile Kautschuk, ein.

[0054] Herstellbar sind auch füllstoffhaltige Kautschukpulver, die silikatischen Füllstoffe, insbesondere Kieselsäure-

5 ren, und Ruße im Gemisch oder nur Ruße enthalten. Die Gesamtmenge an Füllstoff kann hierbei zwischen > 250 bis

10 2000 phr, insbesondere bis 2000 phr, liegen. Der Anteil an Kieselsäure beläuft sich, wenn sie vorhanden ist, im allge-

meinen auf > 250 phr bis 1250 phr.

[0055] Für Füllgrade > 1000 phr wird insbesondere Ruß als Füllstoff gewählt, im allgemeinen wird Ruß mit > 250

15 bis 1000 phr eingesetzt.

[0056] Besonders geeignet sind Ruße, wie sie allgemein in der Kautschukverarbeitung eingesetzt werden.

[0057] Dazu gehören Furnaceruße, Gas- und Flammruße mit einer Jodadsorptionszahl 5 bis 1000 m<sup>2</sup>/g, einer

15 CTAB-Zahl von 15 bis 600 m<sup>2</sup>/g, einer DBP-Adsorption von 30 bis 400 ml/100 g und einer 24 M4 DBP-Zahl von 50 bis

370 ml/100 g.

[0058] Als Kautschuktypen einsetzbar und als wässrige Emulsionen darstellbar haben sich folgende Spezies

gezeigt, einzeln oder im Gemisch miteinander:

[0059] Naturkautschuk, Emulsions-SBR mit einem Styrolanteil von 10 bis 50 %, Butyl-Acrylnitril-Kautschuk.

[0060] Butylkautschuk, Terpolymere aus Ethylen, Propylen (EPM) und nicht konjugierte Diené (EPDM); Butadien-

20 kautschuk, SBR, hergestellt nach dem Lösungspolymerisationsverfahren, mit Styrolgehalten von 10 bis 25 %, sowie

Gehalten an 1,2-Vinylbestandteilen von 20 bis 55 % und Isoprenkautschuk, insbesondere 3,4-Polyisopren.

[0061] Besonders geeignet sind Emulsions- und Lösungs-SBR.

[0062] Bei nach Lösungsmittelverfahren hergestellten Polymerisaten sind bei der Verarbeitung besondere Vor-

sichtsmaßnahmen wegen des Lösungsmittelgehalts zu treffen.

25 [0063] Neben den genannten Kautschuken kommen folgende Elastomere, einzeln oder im Gemisch, in Frage:

[0064] Carboxylkautschuk, Epoxidkautschuk, Trans-Polypentenamer, halogenierte Butylkautschuk, Kau-

tschuk aus 2-Chlor-Butadien, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Epichlorhydrine, gegebenenfalls auch chemisch modifi-

ziert Naturkautschuk, wie z.B. epoxidierte Typen. Die erfindungsgemäßen Kautschukpulver besitzen im allgemeinen

30 eine Teilchengröße von 25 µm bis 3000 µm, insbesondere von 500 µm bis 1000 µm, und können neben den bereits

genannten Füllstoffen gegebenenfalls in der Kautschuk verarbeitenden Industrie bekannte Verarbeitungs- oder Vulka-

nisationshilfsmittel wie Zinkoxid, Zinkstearat, Stearinäure, Polyalkohole, Polyamine, Weichmacher, Alterungsschutz-

mittel gegen Wärme, Licht oder Sauerstoff und Ozon, Verstärkerharze, Flammenschutzmittel wie z.B. Al(OH)<sub>3</sub> und

Mg(OH)<sub>2</sub>, Pigmente, verschiedene Vernetzungsschemikalien und gegebenenfalls Schwefel in den gummitechnisch übli-

35 chen Konzentrationen enthalten. Diese werden bevorzugt der Füllstoffe enthaltenden Suspension vor dem Ausfällen

des Kautschukpulvers zugesetzt, natürlich unter Berücksichtigung ihrer pH-Stabilität.

[0065] Es gelingt erfindungsgemäß, feinteilige mit Organosiliciumverbindungen modifizierte silikatische Füllstoffe

und/oder Ruß enthaltende Kautschukpulver herzustellen, die in dieser Form in Kombination mit allen gängigen Kau-

tschukarten als verstärkende Füllmittel eingesetzt werden können. Insbesondere die silanierte Kieselsäure enthalten-

40 Pulverkautschuk, zeichnen sich durch hohe Lagerstabilität aus, sind ohne nennenswerte Abspaltung von Alkohol

leicht verarbeitbar und führen zu ausgezeichneten gummitechnischen Wertebildern der unter ihrer Verwendung herge-

stellten Vulkanisate.

[0066] Mit der vorliegenden Erfindung wird eine neue Entwicklung angestoßen, die die Bereitstellung eines poly-

mergebundenen, gegebenenfalls modifizierten Füllstoffs in der Kautschuk verarbeitenden Industrie beinhaltet.

[0067] Im Gegensatz zu klassischen Mischprozessen gelingen Füllgrade mit hochaktiven Kieselsäurefüllstoffen >

45 250 phr, insbesondere zwischen 400 bis 1250 phr nur mit Hilfe der Pulverkautschuktechnologie. Dies bedeutet, daß

nach der Füllung jedes Füllstoffteilchen trotz des hohen Füllgrades noch von einer dünnen Kautschukschicht umgeben

ist. Man kann in diesem Falle von einem Coating des Füllstoffes durch das Polymer sprechen. Man erhält auf diese Art

und Weise einen nicht staubenden Füllstoff, der gegebenenfalls mit einem wasserabweisenden Überzug versehen ist,

40 und den man wie einen normalen Füllstoff im klassischen Mischprozeß und in jeden beliebigen Kautschuk einarbeiten

kann.

[0068] In den nachfolgenden Beispielen werden die Durchführbarkeit und die Vorteile der vorliegenden Erfindung

50 erläutert, ohne daß sie auf die dort beschriebenen Maßnahmen eingeschränkt wird.

## Eingesetzte Rohstoffe bei der Herstellung

55

[0069]

E - SBR

Emulsions - Styrolbutadienlatex mit 23,5 % Styrolgehalt (BSL)

# EP 1 055 696 A1

Si 69	Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfan (Degussa-Hüls AG)
Si 75	Bis(triethoxysilylpropyl)disulfan (Degussa-Hüls AG)
5 Ultrasil 7000	gefällte Kieselsäure mit einer N <sub>2</sub> -Oberfläche (BET) von 175 m <sup>2</sup> /g und verbesserten Dispergiereigenschaften (Degussa-Hüls AG) getrocknet oder als Filterkuchen
Marlipal 1618/25	Emulgator: Fettalkoholpolyethylenglykolether

## 10 Beispiel I

- Herstellung eines Pulverkautschuks unter Verwendung von E - SBR, Ultrasil 7000 und Si 69 (EPB I)
- 15 [0070] Unter Rühren wird eine stabile Suspension aus 22,5 kg 7000 Filterkuchen, 1,8 kg Si 69 und 0,225 kg Marlipal 1618/25 in 272 l Wasser hergestellt.
- [0071] Anschließend wird diese Suspension mit 13,62 kg einer 21 %igen E - SBR Latexemulsion E - SBR - 1500 unter heftigem Rühren vermischt und anschließend durch Zugabe einer 10 %igen Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Lösung auf einen pH-Wert von 5,0 abgesenkt.
- 20 [0072] Nach dem Fällprozeß erfolgt eine mechanische Abtrennung des größten Teils des Wassers, gefolgt von einem Trocknungsschritt auf eine Restfeuchte von < 1 %. Das pulverförmige, freifließende Produkt enthält 100 Tle E - SBR, 750 Tle Kieselsäure und 8 Teile Si 69 bez. auf 100 Tle Kieselsäure. Die Reaktion wurde so geführt, daß das Silan vollständig gebunden auf der Kieselsäure vorliegt.

## 25 Beispiel II

- Herstellung eines Pulverkautschuks unter Verwendung von E - SBR, Ultrasil 7000 Filterkuchen und Si 75
- 30 [0073] Unter Rühren wird eine stabile Suspension aus 103 kg 7000 Filterkuchen, 1,8 kg Si 75 und 0,225 kg Marlipal 1618/25 in 272 l Wasser hergestellt.
- [0074] Anschließend wird die Suspension mit 13,71 kg einer 21 %igen E-SBR Latexemulsion unter heftigem Rühren vermischt und anschließend durch Zugabe einer 10 %igen Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Lösung auf einen End-pH-Wert von 5,0 abgesenkt. Nach dem Fällprozeß erfolgt eine mechanische Abtrennung des Wassers gefolgt von einem Trocknungsschritt auf eine Restfeuchte von < 1 %.
- 35 [0075] Das pulverförmige Produkt enthält 100 Tle E-SBR, 750 Tle Kieselsäure, 8 Tle Si 75 bez. auf 100 Tle Kieselsäure. Die Reaktion wird so geführt, daß das Silan vollständig auf der Kieselsäure gebunden vorliegt.
- [0076] In der gummitechnischen Anwendung wurden folgende Produkte eingesetzt:

## Chemikalien

- 40 [0077]
- E-SBR 1500 Styrol-Butadien Kautschuk mit 23,5 % Styrolgehalt
- 45 Naftolen ZD arom. Mineralölweichmacher
- EPB I Pulverkautschuk, bestehend aus 100 Teilen E-SBR 1500, 750 Teilen Ultrasil 7000 umgesetzt mit 8 Teilen Si 69 bezogen auf 100 Teile KS
- 50 6 PPD N-(1,3-Dimethylbutyl)N-phenyl-p-phenylen diamin
- CBS Benzothiazyl-2-cyclohexylsulfenamid
- DPG Diphenylguanidin
- 55 TBZTD Tetraazylthiuramdisulfid

Buna VSL 5025-1 ölgestreckter Lösungs-SBR mit 50 % 1,2 - Vinylanteil und 25 Styrol (Bayer AG)

**EP 1 055 696 A1**

Buna CB 24      Butadienkautschuk (cis > 96 %) (Bayer AG)

[0078] Folgende gummitechnische Prüfmethoden wurden angewandt:

5

10

15

20

Mooney-Viskosität	DIN 53 523/3
Zugversuch	DIN 53 504
Modul 300%	DIN 53 504
Modul 300/100 %	
Shore Härte	DIN 53 505
Dispersion (Philips)	ISO/DIS 11 345
Bruchdehnung	DIN 53 504
Vulkameterkurve	DIN 53 529
Ball Rebound	ASTM D 5308
Viskoelastische Eigenschaften	DIN 53 513

**Beispiel A**

25 [0079] Vergleich des gummitechnischen Wertebildes des erfindungsgemäßen Produktes (Herstellbeispiel 1)  
gegen eine Standardmischung

30

35

40

45

50

55

Rezeptur		
	1 (Standard)	2
Buna VSL 5025-1	81,3	81,3
Buna CB 24	30	30
E-SBR	10	-
EPB I	-	97,6 (10 Tle. E-SBR)
Ultrasil 7000 GL	80	-
Si 69	6,4	-
ZnO RS	3	3
Stearinsäure	2	2
Naftolen ZD	14	14
6 PPD	1,5	1,5
Wachs	1	1
DPG	2	2
CBS	1,5	1,5
TBZTD	0,2	0,2
Schwefel	1,5	1,5

## Mischverfahren

[0080]

5

Stufe

10

Innenmischer : GK 1,5 E; Volumen 1,5 L;  
 Friktion 1 : 1; Stempel 5,5 bar

15

20

Mischung	1	2
Füllgrad	0,55	0,55
RPM	50	50
Durchflußtemperatur [°C]	60	60

25

30

0 - 0,5 Buna VSL 5025-1  Buna CB 24, E-SBR	0-0,5 Buna VSL 5025-1,  Buna CB 24
0,5 - 1' ↳ Ultrasil 7000  ↳ Si 69, Öl, ZnO,	0,5-1' ↳ EPB 1, Öl, ZnO  Stearinsäure, Wachs,
Stearinsäure, Wachs	6 PPD
1 - 2' ↳ Ultrasil 7000  ↳ Si 69, 6 PPD	1-2' ↳ EPB1  2' Säubern
2' Säubern	2 - 4' Mischen und Ausstoßen
2 - 4' Mischen und ausstoßen  Ausstoßtemperatur ~ 145°C	Ausstoßtemperatur ~ 145°C

55

Stufe

5

Innenmischer: GK 1,5 E; Volumen 1,5 l; Friktion 1: 1  
Stempel 5,5 bar; RPM 40; Füllgrad 0,53;  
Durchflußtemperatur 60 °C

10

Beide Mischungen

15

0 - 3' Batch Stufe 1 mischen und ausstoßen

20

Ausstoßtemperatur: ~ 135°C

25

Stufe

30

Innenmischer : GK 1,5 E; Volumen 1,5 L; Friktion 1 : 1;  
Stempel 5,5 bar; RPM 30; Füllgrad 0,52;  
Durchflußtemperatur 60°C

35

Beide Mischungen

40

0 - 1,5 Batch Stufe 2, Beschleuniger, Schwefel

1,5' Ausstoßen und Fell ausziehen

45

50

55

## Gummitechnische Daten

[0081]

5

10

15

20

25

30

35

40

50

55

Vulkanisation: 165 °C, 15'		
	1 Standard	2
Dmax - Dmin [Nm]	15,61	15,93
Dmin [Nm]	2,23	2,01
t10 % [min]	1,6	1,5
t90 [min]	6,5	6,6
Zugfestigkeit [MPa]	13,6	16,2
Modul 300 % [MPa]	8,4	8,5
Modul 300/100	4,9	5,0
Bruchdehnung [%]	420	490
Shore A Härte	62	62
Ball Rebound RT [%]	35,8	38,7
Dispersion (Philips)	8	8
E' 0°C [MPa]	17,0	14,6
E'' 0°C [MPa]	7,5	6,3
tan δ 0°C	0,445	0,430
E' 60°C [MPa]	8,0	7,2
E'' 60°C [MPa]	1,0	1,0
tan δ 60°C	0,131	0,136

[0082] Mit den unter Verwendung der erfindungsgemäßen Produkte hergestellten Vulkanisaten findet man in der gummitechnischen Prüfung gegenüber dem Standard höhere Festigkeits- und Bruchdehnungswerte und exzellente dynam. Daten. Im Gegensatz zum Standardversuch tritt bei Verwendung des Pulverkautschuks nahezu keine Ethanolentwicklung auf.

## Patentsprüche

- Kautschukpulver, enthaltend einen oder mehrere oxidische(n) oder bevorzugt silikatische(n) Füllstoff(e), insbesondere eine gefällte Kieselsäure, in einer Menge > 250 phr bis 5000 phr, wenn es sich um einen synthetischen Füllstoff dieser Art handelt, oder in einer Menge von > 350 phr bis 5000 phr, wenn es sich um einen natürlichen Füllstoff handelt, deren Oberfläche mit einer oder mehreren Organosiliciumverbindungen der allgemeinen Formeln

[ R<sup>1</sup><sub>n</sub> (RO)<sub>3-n</sub> Si-(Alk)<sub>m</sub> -(Ar)<sub>p</sub> ]<sub>q</sub> [B]

(I)

R<sup>1</sup><sub>n</sub> (RO)<sub>3-n</sub> Si-(Alkyl)

(II),

oder

R<sup>1</sup><sub>n</sub> (RO)<sub>3-n</sub> Si-(Alkenyl)

(III)

modifiziert ist,  
in denen bedeuten

B: -SCN, -SH, -Cl, NH<sub>2</sub> (wenn q = 1) oder -Sx- (wenn q = 2)

R und R<sup>1</sup>: eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, verzweigt oder nicht verzweigt, den Phenylrest, wobei alle Reste R und R<sup>1</sup> jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben können, bevorzugt eine Alkylgruppe,

R: eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, -C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, verzweigt oder nicht verzweigt,

n: 0; 1 oder 2,

Alk: eine zweiwertigen geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine einwertigen geraden oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,

m: 0 oder 1

Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen

p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p, m und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,

x: eine Zahl von 2 bis 8,

Alkyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,

Alkenyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,

und/oder Ruße in einer Menge > 250 phr bis 5000 phr, wobei die Gesamtmenge der Füllstoffe 5000 phr nicht übersteigt.

2. Kautschukpulver gemäß Anspruch 1, gecoatet mit einer Schicht aus Polystyrol, Polystyrolbutadiencopolymeren, Polyethylenen oder Polypropylenen.
3. Kautschukpulver gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, enthaltend eines oder mehrere der Verarbeitungs- oder Vulkanisationshilfsmittel

Zinkoxid,  
Zinkstearat,  
Stearinsäure,  
Polyalkohole,  
Polyamine,  
Weichmacher,

EP 1 055 696 A1

Alterungsschutzmittel gegen Wärme, Licht oder Verstärkerharze,  
Flammschutzmittel ( $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ ),  
gegebenenfalls Schwefel in den gummitechnisch üblichen Konzentrationen.

4. Kautschukpulver gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
das mit einem Kornspektrum von 25  $\mu\text{m}$  bis 3000  $\mu\text{m}$  oder in granulierter Form von 2 bis 10 mm vorliegt.
5. Verfahren zur Herstellung feinteiliger füllstoffhaltiger Kautschuke (Kautschukpulver) durch Ausfällen aus wasserhaltigen Mischungen, die Füllstoff in Form von Suspensionen, eine wässrige Emulsionen eines Kautschuks (Polymers) oder eine Kautschuklösung enthalten, durch Zusatz von wasserlöslichen Salzen eines Metalls, ausgewählt aus den Gruppen II a, II b, III a und VIII des periodischen Systems,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man
- 15 a) zunächst aus einer silikatischen Verbindung und/oder Rußen und Wasser eine Füllstoffsuspension mit einer Suspensionsdichte zwischen 0,5 - 10%, insbesondere zwischen 5 - 7 % bezogen auf den Feststoff unter Rührn herstellt, gegebenenfalls die Feststoffteilchen zuvor mittels eines geeigneten Mahlwerkes heruntermahlit (deagglomeriert), gegebenenfalls zusätzlich Wasserstoffbrückenbildende Verbindungen wie Polyalkohole oder polyvalente Amine in Mengen von 0,5 - 10 Teilen, bezogen auf 100 Teile des Füllstoffs, zur Suspension hinzufügt, und gegebenenfalls die Suspension auf Temperaturen im Bereich zwischen 25 - 95 °C erwärmt,
- 20 b) anschließend, wenn die Suspension silikatische Füllstoffe enthält, eine oder mehrere Organosiliciumverbindung(en) gemäß den Formeln (I) bis (III), die mindestens eine Alkoxygruppe enthalten, in Wasser gelöst oder direkt oder gegebenenfalls in Anwesenheit einer oberflächenaktiven Substanz in Wasser emulgiert, mit der genannten wässrigen Suspension dieses Füllstoffs oder dessen Mischung mit einem Ruß bei einer Temperatur von 10 bis 60 °C, bevorzugt bei Raumtemperatur, unter Rühren vermischt,
- 25 c) diese so hergestellte Suspension mit dem Polymerlatex, der Polymeremulsion oder der Polymerlösung vermischt, den pH-Wert dieser Mischung mit einer Säure oder der wässrigen Lösung eines der oben genannten Salze, insbesondere einer Lewissäure auf einen pH-Wert von 7 bis 4, bevorzugt zwischen 6,5 bis 4,5 absenkt und den in der Mischung befindlichen Kautschuk zusammen mit den gegebenenfalls durch die genannten Organosiliciumverbindungen modifizierten Füllstoffen ausfällt.
- 30 d) das ausgefallene füllstoffhaltige Kautschukpulver mit an sich bekannten Maßnahmen abtrennt, gegebenenfalls säurefrei wäscht,
- 35 e) den so erhaltenen Füllstoff trocknet und gegebenenfalls granuliert.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man im Anschluß an Schritt c) der Reaktionsmischung wässrige Kunststoffemulsionen enthaltend Polystyrol, Polystyrolbutadiencopolymeren unterschiedlicher Zusammensetzung, Polyethylene, Polypropylene oder Polyvinylacetat unterschiedlicher chemischer Konstitution in Mengen von 0,5 bis 10 phr, insbesondere 1 bis 4 phr, zusetzt.
- 40 7. Verfahren gemäß Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man die Füllstoff-Konzentration in der Reaktionsmischung einstellt auf:
- 45 a) > 250 phr, insbesondere 400 phr bis 5000 phr, bei Einsatz von synthetischen Kieselsäuren bzw. des bei deren Herstellung anfallenden Filterkuchens,
- 50 b) > 350 phr, insbesondere 400 phr bis 1250 phr, bei Verwendung eines natürlichen silikatischen Füllstoffs auch in Form der bei der Aufarbeitung anfallenden Aufschlämmung, oder
- 55 c) Ruße einzeln oder im Gemisch mit den vorgenannten Füllstoffen auf > 250 bis 5000 phr.
- 60 8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 5 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man als oberflächenaktive Substanzen nichtionogene, kationische oder anionische Tenside einsetzt.

EP 1 055 696 A1

9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man der Suspension vor dem Fällungsschritt bis zu 5 Gew.-Teilen einer Alkalisilikatlösung, bevorzugt Wasser-  
glas mit einem  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  Verhältnis von 2 : 1 bis 1 : 4, bezogen auf 100 Teile Kautschuk zusetzt.
- 5 10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man gefällte Kieselsäuren in Form des bei deren Herstellung gewonnenen Filterkuchens einsetzt.
- 10 11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man zur Herstellung der Suspensionen gemäß Anspruch 5, Punkt a) mit einer oder mehreren Organosilicium-  
verbindungen gemäß den Formeln (I) bis (III) vermodifizierte silikatische Füllstoffe einsetzt.
- 15 12. Verfahren gemäß Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man der Suspension des Füllstoff, gegebenenfalls noch deren Vermischen mit dem Polymer (Kautschuk), aber  
vor dem Fällvorgang (Punkt c) eines oder mehrere der Verarbeitungs- oder Vulkanisationshilfsmittel
- 20 Zinkoxid,  
Zinkstearat,  
Stearinsäure,  
Polyalkohole,  
Polyamine,  
Weichmacher,  
Alterungsschutzmittel gegen Wärme, Licht oder Verstärkerharze,  
Flammschutzmittel ( $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ ),  
gegebenenfalls Schwefel in den gummitechnisch üblichen Konzentrationen zusetzt.
- 25
- 30 13. Verfahren zur Herstellung von vulkanisierbaren Kautschukmischungen,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man Kautschukpulver gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 als Füllstoff in den für Füllstoffe üblichen Mengen in den  
entsprechenden Kautschuk einarbeitet, gegebenenfalls unter Zusatz weiterer notwendiger bekannter Verarbei-  
tungs- und Vulkanisationshilfsmittel.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 10 9754

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	Klassifikation der Anmeldung (Int.Cl.)
X	<p>GOERL U ET AL: "RUBBER/FILLER BATCHES IN POWDER FORM"          KAÜTSCHUK UND GUMMI - KUNSTSTOFFE, DE, DR.          ALFRED HUTHIG VERLAG GMBH, HEIDELBERG,          Bd. 51, Nr. 4, 1. April 1998 (1998-04-01),          Seiten 250-252, 254-25, XP000766423          ISSN: 0948-3276          * Seite 251, rechte Spalte; Tabellen *          * Seite 252, mittlere Spalte *</p>	1, 4, 13	C08J3/215 C08K9/06 C09L21/00
A	<p>DE 37 23 214 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG)          26. Januar 1989 (1989-01-26)          * Seite 3, Zeile 32 - Zeile 34; Ansprüche          *</p>		<p>RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.)</p> <p>C08J C08K</p>
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	15. August 2000	Mettler, R-M	
<p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet          Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie          A : technologischer Hintergrund          O : nichttechnische Offenbarung          P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze          E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist          D : in der Anmeldung angeführtes Dokument          L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument          B : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 9754

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

15-08-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3723214 A	26-01-1989	JP 1033102 A	03-02-1989
		JP 2633914-B	23-07-1997
		US 4883829-A	28-11-1989

EPO FORM P001

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**